

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT
ACCESSION NUMBER: 1993-014034 [02] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1993-006607
TITLE: Solid compsn. for cosmetic smooth texture material -
comprises acryl-silicone graft copolymer, linear di-
methyl polysiloxane and solid hydrocarbon.
DERWENT CLASS: A26 A96 D21
PATENT ASSIGNEE(S): (KOSE-N) KOSE KK
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP 04342513	A	19921130	(199302)*		8	A61K007-00	<--
JP 2976146	B2	19991110	(199953)		7	A61K007-00	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 04342513	A	JP 1991-114603	19910520
JP 2976146	B2	JP 1991-114603	19910520

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP 2976146	B2 Previous Publ.	JP 04342513

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1991-114603 19910520

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: A61K007-00

BASIC ABSTRACT:

JP 04342513 A UPAB: 19930924
Compsn. comprises (A) 10-40 wt.% of one or a mixt. of acryl-silicone type
graft copolymers prep'd. by copolymerising (a) 45-95 mole % of an acrylic
and/or a methacrylic ester(s) of a higher alcohol(s) having a 16-22C
linear alkyl gp., (b) 0-45 mole % of methyl acrylate and/or methacrylate
and (c) 5-25 mole % of silicone macromer of formula (I), (B) 50-85 wt.% of
a linear dimethyl polysiloxane(s) of a viscosity of up to 20 cSt and (C)
2.5-20 wt.% of a solid hydrocarbon(s) of a m.pt. of 75-125 deg.C. In (I),
R1 = H or CH3; R2 = 1-10C opt. branched satd. hydrocarbon opt. including
one or two ether bonds; n = 15-25.

USE - Through contg. silicone oils in large amts., the compsn. is
stable at high temp., without sepn. and leaching out. It has smooth and
plain touch without sliminess.

0/0

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB; GI

MANUAL CODES: CPI: A04-F06B; A06-A00B; A07-A04F; A08-M; A12-V04; D08-B

COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-342513

(43)公開日 平成4年(1992)11月30日

(51)Int.Cl.
A 61 K 7/00

識別記号
J 7327-4C
C 7327-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-114603

(22)出願日 平成3年(1991)5月20日

(71)出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72)発明者 鈴木 一弘

東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コ
一セー研究所内

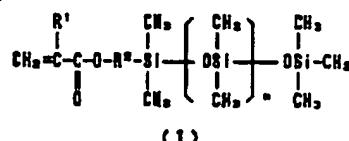
(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 固形状成物及びこれを含有する化粧料

(57)【要約】

【構成】 (A) (イ) $C_{14} \sim C_{22}$ の直鎖アルキル基を
有するアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル、
(ロ) メチル (メタ) アクリレート及び (ハ) 次の式
(1)

【化1】



で表わされるシリコーンマクロマーを共重合して得られ
る共重合物 10 ~ 40 重量%、(B) 粘度 20CS 以下の
直鎖状ジメチルポリシロキサン 50 ~ 85 重量% 及び
(C) 融点 75 ~ 125°C の固形状成物、並びにこれを含有する化
粧料。

【効果】 この固形状成物及び化粧料はべたつかず、
なめらかでさっぱりとした使用感触を有し、かつ高温安
定性も良好である。

【特許請求の範囲】

1

2

【請求項1】 次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 次の成分(イ)、(ロ)及び(ハ)を共重合して得られるアクリルーシリコーン系グラフト共重合物 10~40重量%

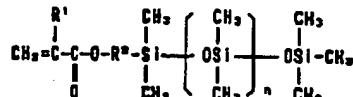
(イ) 炭素数16~22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル酸及び/又はメタクリル酸とのエステル 45~95モル%

(ロ) メチルアクリレート及び/又はメチルメタクリレート 0~45モル%

(ハ) 次の一般式(1)

【化1】

10



(1)

【式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²はエーテル結合1個又は2個で遮断されていてもよい直鎖又は分岐鎖状の炭素数1~10の飽和炭化水素基を示し、nは15~25の数を示す】

で表わされるシリコーンマクロマー 5~25モル%

(B) 粘度が20センチストークス以下の直鎖状ジメチルポリシロキサン 50~85重量%

(C) 融点が75~125℃の固形状炭化水素 2.5~20重量%

からなる固形状組成物。

【請求項2】 請求項1記載の固形状組成物を含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のアクリルーシリコーン系グラフト共重合物と直鎖状ジメチルポリシロキサンと固形状炭化水素からなる固形状組成物、及びこれを含有し、優れた使用感触と高温安定性を有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、化粧料は各種油剤やゲル化剤などの基材を配合して調製されている。

【0003】 これらの基材のうち、シリコーン油はべたつきが少なくなめらかで伸びがよく、さっぱりとした感触を有し、また潤滑性、撥水性に富むと共に無味・無臭で皮膚安全性が高い等の優れた特徴を有することから、様々な化粧料に応用されている。

【0004】 しかしながら、シリコーン油は既して他の化粧品用油剤との相溶性が悪く、シリコーン油を均一に溶解し安定に化粧料中に配合するのは困難であるという欠点を有していた。特にシリコーン油の特性を効果的に発揮させるべく多量に含有せしめると、経時に分離・排出等の現象を招くという問題があった。

【0005】 そこで、ワックス等の固形油剤やゲル化剤を併用することにより系を安定化する試みがなされてきたが、これらの手段を用いても未だ充分な効果は得られない。すなわち、ワックス類を併用した場合には、相溶

性も悪く、ワックスの析出が起こりやすくなると共に、ワックス自身の性質が現われ、化粧料ベースとしてシリコーン油の特長であるなめらかで、さっぱりした感触を損う事となり、シリコーン油の特性を充分に活かした安定性の良い製品を得ることは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本出願人は上記の問題を解決する目的で検討を行った結果、特定のア

クリルーシリコーン系グラフト共重合物と低粘度シリコーン油とからなるゲル組成物を見出し、先に特許出願した(特開平1-302363号)。しかし、このゲル組成物も高温における安定性は未だ充分満足し得るものではなかった。

【0007】 従って、シリコーン油のようになめらかでさっぱりとした使用感触を有し、高温安定性の良好な化粧料の開発が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 斯かる実情において、本発明者は観察研究を行った結果、特定のアクリルーシリコーン系グラフト共重合物、直鎖状ジメチルポリシロキサン及び固形状炭化水素からなる固形状組成物がなめらかで、さっぱりした感触を有し、高温安定性が良好であること、更に、この固形状組成物を用いればシリコーン油と同様な優れた感触を有し、高温安定性に優れた化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 次の成分(イ)、(ロ)及び(ハ)を共重合して得られるアクリルーシリコーン系グラフト共重合物 10~40重量%

3

4

(イ) 炭素数16~22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル酸及び/又はメタクリル酸とのエステル 45~95モル%

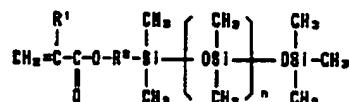
(ロ) メチルアクリレート及び/又はメチルメタクリレート 0~45モル%

(ハ) 次の一般式(1)

【0010】

* 【0011】

【化2】



10

(1)

*

〔式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²はエーテル結合1個又は2個で遮断されていてもよい直鎖又は分岐鎖状の炭素数1~10の飽和炭化水素基を示し、nは15~25の数を示す〕

で表わされるシリコーンマクロマー 5~25モル%

(B) 粘度が20センチストークス以下の直鎖状ジメチルポリシロキサン

50~85重量%

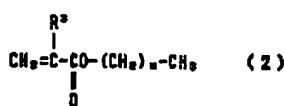
(C) 酸点が75~125℃の固形状炭化水素 2.5~20重量%

からなる固形状組成物、及びこれを含有する化粧料を提供するものである。

【0012】本発明における成分(A)のアクリルーシリコーン系グラフト共重合物を得るために用いられる成分(イ)のエステルは、炭素数16~22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル酸及び/又はメタクリル酸とを反応させることにより得ることができ、これは下記一般式(2)で表わされる。

【0013】

【化3】

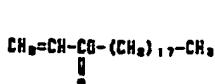
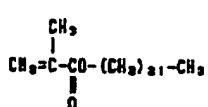
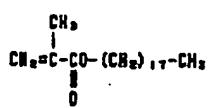


【0014】〔式中、R³は水素原子又はメチル基を示し、nは15~21の数を示す〕

【0015】この成分(イ)の具体例としては例えば、下記のものが挙げられる。

【0016】

【化4】



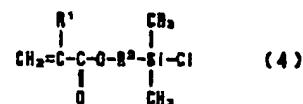
【0017】また、成分(A)のアクリルーシリコーン 50

30 【0019】〔式中、R⁴は水素原子又はメチル基を示す〕

【0020】更に、成分(A)のアクリルーシリコーン系グラフト共重合物を得るために用いられる成分(ハ)のシリコーンマクロマーは前記一般式(1)で表わされるが、これは例えば下記一般式(4)

【0021】

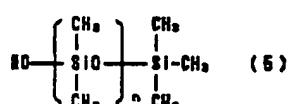
【化5】



【0022】〔式中、R¹及びR²は前記と同じ意味を有する〕で表わされる(メタ)アクリレート置換クロロシラン化合物と、下記一般式(5)

【0023】

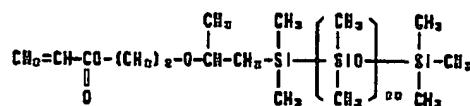
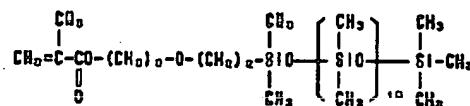
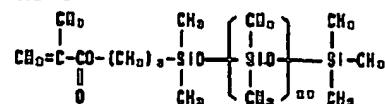
【化7】



【0024】【式中、nは前記と同じ意味を有する】で表わされる末梢水酸基置換ジメチルポリシロキサンとを、常法に従い、脱塩酸反応させることにより得ることができる。これらのうち、特に好適に用いられるものの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0025】

【化8】



【0026】以上の成分(イ)、成分(ロ)及び成分(ハ)を共重合させて成分(A)のアクリルーサリコーン系グラフト共重合物を得るには、成分(イ)を4.5～9.5モル%、好ましくは5.0～7.0モル%、成分(ロ)を0～4.5モル%、好ましくは2.0～3.0モル%、成分(ハ)を5～2.5モル%、好ましくは1.0～2.0モル%の割合で反応させる必要がある。

【0027】成分(イ)の割合が4.5モル%未満だと成分(ロ)との相溶性が悪くなつて安定性に問題が生じ、9.5モル%を超えると成分(ハ)との相溶性が悪くなつて安定性に問題が生じる。また、成分(ロ)の割合が4.5モル%を超えると成分(ロ)及び(ハ)との相溶性が悪くなつて安定性に問題が生じる。更に、成分(ハ)の割合が5モル%未満だと成分(ハ)との相溶性が悪くなつて安定性に問題が生じ、2.5モル%を超えると成分(ロ)との相溶性が悪くなつて安定性に問題が生じる。

【0028】成分(A)を得るための成分(イ)、成分(ロ)及び成分(ハ)の共重合は、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行えばよく、溶液重合法、乳化重合法、懸滴重合法、パルク重合法のいずれの方法でもよい。これらのうち、特に溶液重合法は、得られるグラフト共重合物の分子量を最適範囲に調整することが容易であるため好ましい。用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；イソブロバノール、ブタノールなどのアルコール類等が挙げられ、これらの一粒又は二粒以上を組合わせて用いることができる。重合反応は、成分(イ)のエステルの融点以上の温度、一般には

50～180℃、特に60～130℃の範囲内で行うのが好ましく、この条件下において5～10時間程度で完成させることができる。

【0029】本発明の固形状組成物における成分(A)のアクリルーサリコーン系グラフト共重合物の配合量は1.0～4.0重量%であり、好ましくは2.0～3.0重量%である。成分(A)の配合量が1.0重量%未満では成分(B)及び成分(C)との相溶性が悪くなり、均一な固形状組成物が得られず、また4.0重量%を超えると共重合物の重い感覚が現われ、使用感覚が悪くなる。

【0030】本発明で用いられる成分(B)のジメチルポリシロキサンは、直鎖状で、かつ粘度が20センチストークス以下のものである。粘度が20センチストークスを超えると油っぽい感覚が現われ、シリコーン油特有のさっぱりとした使用感覚が損われる。

【0031】このような成分(B)としては市販のものを用いることができ、具体的にはシリコーンKP-96(20CS)、シリコーンKP-96(10CS)、シリコーンKP-96(5CS)(以上、いずれも信越化学工業社製)等が挙げられる。

【0032】本発明の固形状組成物における成分(B)の直鎖状ジメチルポリシロキサンの配合量は5.0～8.5重量%であり、好ましくは6.0～7.5重量%である。成分(B)の配合量が5.0重量%未満ではシリコーン油の特性であるさっぱりとした軽い使用感覚が損われてしまい、また8.5重量%を超えると得られる組成物が固形状とならない。

【0033】また、本発明で用いられる成分(C)の固形状炭化水素は、融点が7.5～12.5℃の通常化粧料に用いられる固形状炭化水素であれば特に限定されない。

【0034】このように成分(C)の具体例としては、セレシンワックス、フィッシャートロブッシュワックス、オゾケライト、ポリエチレンワックス、マイクロクリスチレンワックス、エチレン・プロピレンコポリマー等が挙げられる。

【0035】本発明の固形状組成物における成分(C)の固形状炭化水素の配合量は2.5～2.0重量%であり、好ましくは4～1.0重量%である。成分(C)の配合量が2.5重量%未満では高温における安定性に問題が生じ、また2.0重量%を超えると固形状組成物自体が硬くなり、使用感覚が好ましくなくなる。

【0036】本発明の固形状組成物は、例えば前述の成分(A)、成分(B)及び成分(C)を加熱溶解して均一に混合し、冷却することにより容易に製造することができる。

【0037】本発明の化粧料は、本発明の固形状組成物

7

を1~100重量%含有するものであり、固形状組成をそのまま用いてもよく、使用目的に応じて決定すればよい。また、固形状組成物以外には、通常の化粧料に用いられる成分、例えば油脂、ロウ、前記以外の炭化水素、脂肪酸、高級アルコール、エステル、ラノリン、前記以外のシリコーン油等の油剤原料；白色顔料、着色顔料、体质顔料等の粉体原料；金属石ケン、界面活性剤、多価アルコール、高分子化合物、水、その他酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、タール色素、美容成分、香料などを製品種や化粧目的に応じて適宜配合することができます。本発明の化粧料は通常の方法により製造することができます、例えばクリーム、乳液等の顔、手足用の基礎化粧料、整髪料、ヘアトリートメント等の頭髪化粧料、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドウ、口紅、アイライナー、マスカラ等のメークアップ化粧料などとして適用することができる。

【0038】

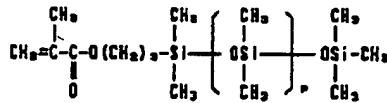
【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に説明する。

【0039】実施例1 固形状組成物

ベヘニルアルコールのメタクリル酸エステル118.4g、メチルメタクリレート13.5g 及び下記式で表わされるシリコーンマクロマー130g

【0040】

【化9】



【0041】【式中、pは平均で23.3となる数を示す】を重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを用いてトルエン溶液中で溶液重合した。次いでメタノールを用いてアクリルーサリコーン系グラフト共重合物を沈澱析出させ、沈澱物を離別し、乾燥させてアクリルーサリコーン系グラフト共重合物235gを得た。以上のようにして得られたアクリルーサリコーン系グラフト共重合物35g、粘度5センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン55g及びセレシンワックス10gを加熱混合溶解した後、冷却すると均一に固化し、すべり感が非常に良好な固形状組成物が得られた。この固形状組成物は50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

【0042】比較例1

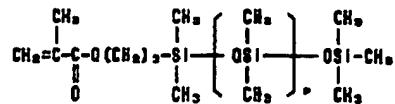
粘度5センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン55g及びセレシンワックス10gを加熱混合溶解したところ、均一に溶解せず、わずかに白濁した。これを更に分散した後、冷却したが、均一に固化しなかった。このものは、使用感触が満足のいくものではなく、また指等で軽く圧迫するだけでシリコーン油が排液された。

【0043】実施例2 固形状組成物

実施例1と同様な方法で、ステアリルメタクリレート16.2g、メチルメタクリレート6g及び下記式で表わされるシリコーンマクロマー117g

【0044】

【化10】



10 【0045】【式中、pは平均で23.3となる数を示す】を溶液重合させ、処理してアクリルーサリコーン系グラフト共重合物を得た。以上のようにして得られたアクリルーサリコーン系グラフト共重合物34g、粘度6センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン51g及び融点80℃のパラフィンワックス15gを加熱混合溶解した後、冷却すると均一に固化し、すべり感が非常に良好な固形状組成物が得られた。この固形状組成物は指等で圧迫してもシリコーン油の排液は見られず、また50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

【0046】比較例2

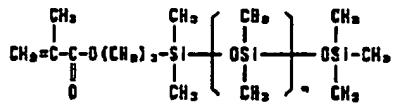
粘度6センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン51g及び融点80℃のパラフィンワックス15gを加熱混合溶解したところ、ほぼ均一に溶解したがわずかに白濁した。これを冷却して固化すると、わずかにシリコーン油の排液が見られ、指等で圧迫することにより、より顕著なシリコーン油の排液が生じた。

【0047】比較例3

ステアリルアクリレート73.02g及び下記式で表わされるシリコーンマクロマー43.94g

【0048】

【化11】



【0049】【式中、qは平均で20.0となる数を示す】を、重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを用いてトルエン溶液中で共重合し、実施例1と同様に処理してアクリルーサリコーン系グラフト共重合物を得た。

以上のようにして得られたアクリルーサリコーン系グラフト共重合物30g及び粘度10センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン60gを加熱混合溶解すると均一に溶解し、次いで冷却すると均一に固化した。このものは固化直後はシリコーン油の排液は見られなかつたが、50℃にて放置したところ、組成物が液化し、高温における安定性に欠けるものであった。

【0050】比較例4

実施例1と同様な方法で、ベヘニルアルコールのメタクリル酸エステル118.4g、メチルメタクリレート13.5g及

11

*3 酸化チタン9.8g、ロジン酸ペンタエリスリトール0.2g及びイソプロピルアルコール20gを加熱均一混合後、イソプロピルアルコールを減圧留去したもの。

(製法)

1) 1)、2)、3)、9)を加熱混合した。

(处方)

1) 固形状組成物 (実施例5で得たもの)	80
2) 有機着色顔料	7.2
3) 雲母チタン	5.0
4) 酸化鉄雲母チタン	2.3
5) マイカ	1.5
6) 精製ラノリン	1.0
7) 紫外線吸収剤	2.0
8) 酸化防止剤	1.0
9) 香料	適量

(製法) I) 1)～9)を加熱ロールミルにて均一分散した。

II) I)を容器に溶融充填し、アイシャドウとした。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したごとく、本発明の固形状組成物は、シリコーン油を多量に含有しながら分離・排液等の現象を生じず高温安定性が良好で、べたつかず、な

12

II) 4)、5)、6)、7)、8)を混合した。

III) II)をI)に加え加熱ロールミルにて均一分散した。

IV) III)に10)、11)、12)を加え均一混合後、容器に溶融充填し、ファンデーションとした。

* 【0056】実施例8 アイシャドウ

(重量%)

1) 固形状組成物 (実施例5で得たもの)	80
2) 有機着色顔料	7.2
3) 雲母チタン	5.0
4) 酸化鉄雲母チタン	2.3
5) マイカ	1.5
6) 精製ラノリン	1.0
7) 紫外線吸収剤	2.0
8) 酸化防止剤	1.0
9) 香料	適量

めらかでさっぱりとした感触を有し、極めて有用な性質を具備したものである。

【0058】従って、この固形状組成物を含有する本発明の化粧料は、べたつかず、なめらかでさっぱりとした優れた使用感触を有し、かつ高温安定性が良好なものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】しかしながら、シリコーン油は既して他の化粧品用油剤との相溶性が悪く、シリコーン油を均一に溶解し安定に化粧料中に配合するのは困難であるという欠点を有していた。特にシリコーン油の特性を効果的に発揮させるべく多量に含有せしめると、経時に分離・排液等の現象を招くという問題があった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

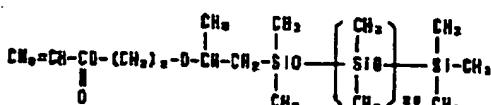
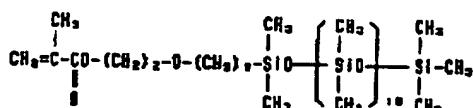
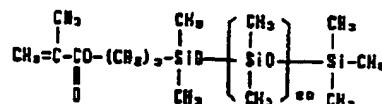
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【化8】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】このような成分(B)としては市販のもの用いることができ、具体的にはKF-96 20c_s、KF-96 10c_s、KF-96 L 5c_s (以上、いずれも信越化学工業社製)等が挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【矯正方法】変更

【矯正内容】

【0053】実施例3～5 固形状組成物

実施例1で得られたアクリルーシリコーン系グラフト共々
(処方)

※混合物を用いて、下記処方に従い固形状組成物を作成した。

実施例3 実施例4 実施例5
(重量%) (重量%) (重量%)

1) アクリルーシリコーン系グラフト共固形物

① 実施例1で得たもの 35 25 30

2) 立体型ジメチルポリシロキサン

② (6センチストークス) 55 70 65

3) 合成ワックス^①

10 5 -

4) バラフィンワックス^②

- - 5

① エチレン・プロピレンコポリマー^③ 開点105℃

② フィッシャートロシュブワックス 開点110℃

(製法) 実施例3、4、5とも、成分1)～4)を加え
混合して均一に溶解した後、冷却すると均一に固化し
た。これは指等によって圧迫してもシリコーン油の挙動
は見られず、すべり感等の感覚も良好であった。また、
いずれも50℃にて放置しても固化状態はまったく変化
しなかった。

※【手帳矯正5】

【矯正対象項目名】明細書

【矯正対象項目名】0055

【矯正方法】変更

【矯正内容】

※【0055】実施例7 ファンデーション

(処方)

(重量%)

1) 固形状組成物 (実施例3で得たもの)	70
2) ワセリン	5
3) トリオクタン ^④ グリセリル	2
4) ロジン ^⑤ ベンタエリスリトール2%処理 ^⑥ チタン ^⑦	10
5) 着色無機顔料	4
6) マイカ	2
7) タルク	2
8) グリセリン	0.5
9) 紫外線吸収剤	2.0
10) 防腐剤	0.5
11) 美容成分	1.0
12) 香料	1.0

※3 固化チタン9.8g、ロジン^⑤ベンタエリスリトール0.2g及びイソプロピルアルコール20gを加え
均一混合後、イソプロピルアルコールを減圧留去したも
の。(製法)

1) 1)、2)、3)、9)を加え混合した。

II) 4)、5)、6)、7)、8)を混合した。
III) II)をI)に加え加熱ロールミルにて均一分
散した。

IV) III)に10)、11)、12)を加え均一混
合後、容器に密閉充填し、ファンデーションとした。